

537,446  
10/537446

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/050808 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C10M 137/04,  
B21D 22/20, C10M 173/02, B21C 9/00

Kaiser-Wilhelm-Str. 100, 47166 Duisburg (DE). CAS-  
TROL INDUSTRIE GMBH [DE/DE]; Erkelenzer  
Strasse 20, 41179 Mönchengladbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013557

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Dezember 2003 (02.12.2003)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WORMUTH, Rein-  
hard [DE/DE]; Varusstrasse 19, 44149 Dortmund (DE).  
LIESE, Dirk [DE/DE]; Geitling 14, 45663 Reckling-  
hausen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK; Bleichstrasse 14,  
40211 Düsseldorf (DE).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 56 639.9 3. Dezember 2002 (03.12.2002) DE

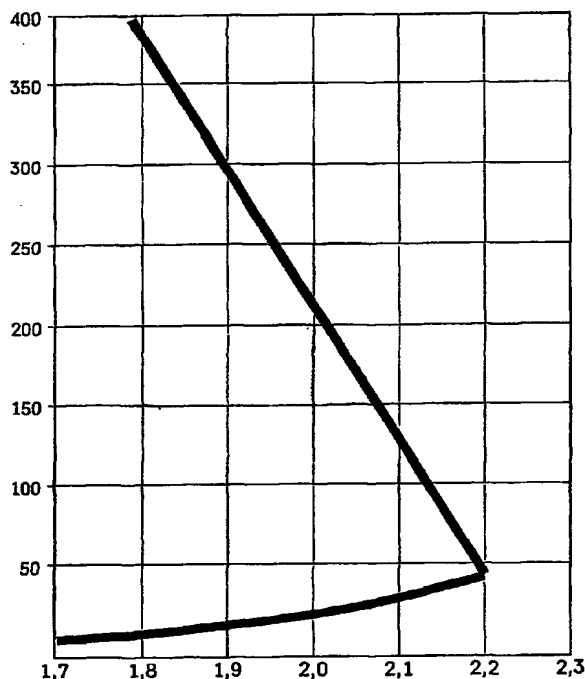
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): THYSSENKRUPP STAHL AG [DE/DE];

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LUBRICANT COATED SHEET METAL WITH IMPROVED DEFORMATION PROPERTIES

(54) Bezeichnung: SCHMIERSTOFFBESCHICHTETES METALLBLECH MIT VERBESSERTEN UMFORMEIGENSCHAF-  
TEN



DRAWING RATIO

Ziehverhältnis

(57) Abstract: The invention relates to sheet metal or a sheet metal blank provided with a lubricant coating, especially an anti-corrosion oil of the Pre-Lube or Dry Lube variety. The sheet metal or sheet metal blank comprises a layer which is formed by applying a solution containing an organic phosphoric acid ester to the metal surface of the sheet metal. Sheet metal provided with said coating has excellent tribological properties.

(57) Zusammenfassung:

Dargestellt und beschrieben wird ein Metallblech oder Metallblech-zuschnitt mit einer Beschichtung aus Schmierstoff, insbesondere einem Korrosionsschutzöl, Pre-Lube und/oder Dry-Lube, wobei das Metallblech oder der Metallblech-zuschnitt eine Schicht umfasst, welche durch Aufbringen einer organischen Phosphorsäureester enthaltenden Lösung auf die metallische Oberfläche des Blechs gebildet ist. Derartige beschichtete Metallbleche weisen ausgezeichnete tribologische Eigenschaften auf.

WO 2004/050808 A2



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PT, RO, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## **Schmierstoffbeschichtetes Metallblech mit verbesserten Umformeigenschaften**

Die Erfindung betrifft ein schmierstoffbeschichtetes Metallblech oder einen Zuschnitt hiervon mit verbesserten Umformeigenschaften, wobei der Schmierstoff insbesondere ein Korrosionsschutzöl, Pre-Lube und/oder Dry-Lube ist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Metallblechs oder Metallblechzuschnitts sowie deren Verwendung zur Herstellung von Metallkörpern durch Umformung, insbesondere durch Tiefziehen.

Bei der Herstellung von Metallblechen, z. B. Stahlblechen, ist es üblich, diese unmittelbar nach dem Herstellungs- bzw. Beschichtungsverfahren und vor Auslieferung an die metallverarbeitende Industrie mit einem temporären Korrosionsschutz für Lagerung und Transport auszustatten. Dies erfolgt in der Regel durch Aufbringen eines korrosionshemmenden Schmierstoffes unmittelbar vor dem Aufspulen des Bleches, etwa eines Korrosionsschutzöls, eines Pre-Lubes oder eines Dry-Lubes. Wenn das Metallblech zur Weiterverarbeitung durch Umformung wie etwa Tiefziehen bestimmt ist, können die eingesetzten Schmierstoffe neben korrosionshemmenden Substanzen weitere, speziell auf den jeweiligen Umformvorgang abgestimmte Hilfsstoffe enthalten, welche

**BESTÄTIGUNGSKOPIE**

die tribologischen Eigenschaften des Bleches beim Umformvorgang verbessern. Derartig beschichtete Metallbleche finden beispielsweise in der Automobilindustrie bei der Herstellung von Karosserien aus Metallblechen durch Tiefziehen Verwendung.

Beim Einsatz von Schmierstoffen für den temporären Korrosionsschutz und zur Verbesserung der Umformeigenschaften ist insbesondere zu beachten, dass diese nach dem Umformvorgang leicht und vollständig vom Blech entfernbar sind.

Aus der EP 0 489 105 B1 ist ein Verfahren zum Kalttiefziehen von Metallblechen bekannt, in dem das tiefzuziehende Blech und/oder das Tiefziehwerkzeug mit einer wässrigen Lösung eines anorganischen Alkaliphosphats behandelt und anschließend in Gegenwart eines Tiefziehöls tiefgezogen wird. Das auf dem Blech abgelagerte Salz bildet unter den Druck- und Temperaturbedingungen des Tiefziehens durch Reaktion mit dem Tiefziehöl eine Seife, welche eine Verringerung des Reibungskoeffizienten bewirkt. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass das eingesetzte Alkaliphosphat und die gebildeten Seifen nach dem Tiefziehen nicht völlig rückstandsfrei von dem Blech zu entfernen ist.

Aus der CH 441 594 ist ferner eine Schmierstoffzusammensetzung zur spanlosen Kaltverformung von Metallen bekannt, welche zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften ein fein dispergiertes wasserlösliches anorganisches Salz wie Borax enthält. Nachteilig an dieser Schmierstoffzusammensetzung ist, dass dessen Schmierfähigkeit nicht konstant ist, da sich

das Salz nicht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, was den Tiefziehvorgang stört.

Bei der Produktion von einseitig elektrolytisch verzinktem Feinblech hat sich eine Dünnstphosphatierung bzw. Boraxpassivierung mit einem Schichtgewicht von ca. 10 mg/m<sup>2</sup> als vorteilhaft hinsichtlich tribologischer Eigenschaften herausgestellt. Beide Produkte können in den vorhandenen Spülbädern der Verzinkungslinien appliziert werden. Sie haben aber den Nachteil, dass sie die Phosphatierung im Automobilwerk beeinträchtigen können.

Der Idee, die tribologischen Eigenschaften von Stahlband direkt auf der Stahloberfläche zu beeinflussen, wird durch den Einsatz von Prelubes Rechnung getragen. Prelubes enthalten Ziehhilfsstoffe, welche in die ca. 1 µm dicke Ölschicht eingebracht werden. Tribologisch aktiv ist aber nur das direkte Stahl-Werkzeug-Interface im Bereich weniger Nanometer.

Schließlich ist allgemein bekannt, zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften eine Oberflächenbehandlung des tiefzuziehenden Bleches durchzuführen. Insbesondere sind chemische Verfahren zur Oberflächenbehandlung wie beispielsweise die Phosphortierung bekannt, durch welche der Reibungskoeffizient Blech/Werkzeug reduziert und somit die Formgebung des Blechzuschnitts begünstigt wird. Eine solche Behandlung ist jedoch teuer und lässt sich nicht auf alle tiefzuziehenden Bleche anwenden.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein schmierstoffbeschichtetes Metallblech zur Herstellung von

Metallkörpern durch Umformung mit verbesserten tribologischen Eigenschaften bereitzustellen. Das Metallblech soll nach dem Umformvorgang leicht und ohne Verbleib von jeglichen Rückständen zu reinigen sein. Die Herstellung des schmierstoffbeschichteten Metallblechs soll schließlich einfach und ohne hohen Investitionsaufwand in bestehenden Herstellungsanlagen durchführbar sein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Metallblech oder einen Metallblechzuschnitt mit einer Beschichtung aus Schmierstoff, insbesondere einem Korrosionsschutzöl, Pre-Lube und/oder Dry-Lube, gelöst, wobei das Metallblech oder der Metallblechzuschnitt eine Schicht umfasst, welche durch Aufbringen einer einen organischen Phosphorsäureester enthaltenden Lösung auf die metallische Oberfläche des Blechs gebildet ist.

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen schmierstoffbeschichteten Metallbleche infolge ihrer durch den Phosphorsäureester gebildeten Schicht ausgezeichnete tribologische Eigenschaften aufweisen. Gegenüber schmierstoffbeschichteten Metallblechen ohne eine solche Schicht weisen die erfindungsgemäßen Metallbleche einen verringerten Reibungskoeffizienten auf. Schließlich lassen sich die erfindungsgemäßen Metallbleche nach dem Umformvorgang leicht mit bestehenden Entfettungsanlagen reinigen, wobei sowohl die Schmierstoff enthaltende, als auch die durch den Phosphorsäureester gebildete Schicht rückstandsfrei von der Oberfläche des Blechs problemlos entfernbar ist.

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Metallblechen kann es sich um beliebige Metallbleche handeln, aus denen sich durch Umformung, insbesondere durch Kaltformen, Metallkörper herstellen lassen. Besonders geeignete Metallbleche sind Stahlbleche. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Metallbleche können beschichtet oder unbeschichtet sein. Als unbeschichtetes Metallblech kommt beispielsweise unbeschichtetes Feinblech, insbesondere contigeglühtes unbeschichtetes Feinblech, in Frage. Als beschichtete Metallbleche kommen insbesondere elektrolytisch beschichtetes Blech, insbesondere elektrolytisch verzinktes Blech, und feuerverzinkte und galvanealed Bleche in Frage. Die Metallbleche weisen vorzugsweise eine Dicke von 0,05 bis 5 mm, insbesondere von 0,5 bis 1,5 mm auf.

Die erfindungsgemäßen Metallbleche und Metallblechzuschnitte sind mit einem Schmierstoff beschichtet, welches die Bleche nach der Herstellung zumindest temporär vor unerwünschten Umwelteinflüssen, insbesondere vor Korrosionserscheinungen, schützen soll. Die Auswahl des Schmierstoffs ist nicht beschränkt; es kommen vielmehr jegliche fett- oder ölhaltige Substanzen oder dergleichen sowie Trocken-Schmierstoff wie Graphit in Frage. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Schmierstoffe enthalten vorzugsweise Korrosionsinhibitoren. Daneben können die Schmierstoff noch weitere Zusatzstoffe enthalten, insbesondere Zusatzstoffe zur Verbesserung der Zieheigenschaften der Bleche.

Derartige Schmierstoffe für die metallverarbeitende Industrie sind dem Fachmann allgemein bekannt und beispielsweise in Nachtmann „*Lubricants and lubrication*

*in metalworking operations*„, Marcel Decker, New York, 1985, Seiten 81 bis 105; Byers „*Metalworking fluids*„, Marcel Decker, New York, 1994, Seiten 136 bis 140 und Mortier, Orszulik „*Chemistry and Technology of Lubricants*„, 2. Aufl., Chapman & Hall, London, 1997, Seiten 253 bis 260 beschrieben.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Schmierstoff ein Korrosionsschutzöl eingesetzt. Derartige Korrosionsschutzöle sind dem Fachmann allgemein bekannt und enthalten üblicherweise ein Grundöl mit einem Aromatengehalt < 10 % und einen Korrosionsinhibitor wie z. B. Calciumsulfonate. Daneben können die Korrosionsschutzöle Antioxidantien zur Verhinderung von Ölalterung sowie Thixotropiebildner zur Reduzierung von Abtropfverlusten bei eingeölte Blechen enthalten.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Schmierstoff ein sogenannter Pre-Lube eingesetzt. Pre-Lubes sind Korrosionsschutzöle mit verbesserten Zieheigenschaften und als solche dem Fachmann allgemein bekannt. Die Verbesserung der Zieheigenschaften wird durch Zugabe von weiteren Additiven, z. B. von Estern, erreicht.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Schmierstoff ein sogenannter Dry Lubricant eingesetzt. Dry Lubricants sind wachs- und/oder acrylatbasierte dünne Filme mit ähnlichen Eigenschaften wie Pre-Lubes und sind als solche dem Fachmann allgemein bekannt. Zusätzlich bieten Dry Lubricants die Möglichkeit, schwierige Ziehteile im Presswerk ohne weitere Zusatzbefettung herzustellen. Abtropfverluste



beschichteter Bleche werden vollständig vermieden. Dry Lubricants können nach dem Aufschmelzen beispielsweise elektrostatisch oder mittels Rollcoater appliziert werden.

Erfindungsgemäß ist auf der metallischen Oberfläche des Blechs eine Schicht ausgebildet, welche erhältlich ist durch Aufbringen eines organischen Phosphorsäureesters auf die metallische Oberfläche des Blechs.

Erfindungsgemäß einsetzbare organische Phosphorsäureester sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel



worin X für Wasserstoff, Na, K,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ ,  $-NH(R'-OH)$ ,  $-N(R'-OH)_2$  oder  $-NR(R'-OH)$ , R für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 14, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, R' eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 14, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome in R und R' durch eine polymere oder oligomere Gruppe  $-Y-R$  substituiert sein können, worin Y für  $(CH_2-CH_2-O-)_m$  oder  $(CH_2-CH(CH_3)-O-)_m$  mit  $m = 1$  bis  $\infty$  und insbesondere  $m = 1$  bis 10 steht, R und R' jeweils gleich oder verschieden sein können und n eine Zahl von 0 bis 3 ist, mit der Maßgabe, dass n nicht 0 ist, wenn X ausschließlich für Wasserstoff steht.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn als organischer Phosphorsäureester eine Verbindung der oben genannten Formel mit  $X = H$ ,  $R = C_4H_9$  und  $n = 1$  oder 2

eingesetzt wird. Besonders bevorzugt ist ferner ein äquimolares Gemisch aus  $(C_4H_9-O)PO(OH)_2$  und  $(OH)PO(O-C_4H_9)_2$ .

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die durch Phosphorsäureester gebildete Schicht als weitere Komponente eine wasserlösliche organische Schwefelverbindung und/oder eine organische Molybdänverbindung.

Erfindungsgemäß geeignete organische Schwefelverbindungen sind insbesondere Thiadiazole, Dithiocarbamate und/oder Dithiopropionate sowie deren Salze und Derivate.

Besonders geeignete organische Schwefelverbindungen sind beispielsweise Natrium-2-mercaptobenzothiazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol sowie Salze und Derivate davon, Natriumdimethyldithiocarbamat, Kaliumdimethyldithiocarbamat und/oder Monoethanolamindithiopropionat.

Erfindungsgemäß geeignete organische Molybdänverbindungen sind beispielsweise durch Umsetzung von Molybdäntrioxid und/oder Molybdänsäure mit einem Amin und/oder Alkanolamin erhältlich.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Phosphorsäureester enthaltende Schicht als weitere Komponente mindestens eine anorganische Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyphosphaten, Boraten, Molybdaten und Wolframaten.

Erfindungsgemäß besonders geeignete anorganische Verbindungen sind beispielsweise Ammoniumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Ammoniummolybdat, Natriumwolframat, Kaliumwolframat und/oder Natriumwolframat.

Vorzugsweise werden der organische Phosphorsäureester und etwaige weitere Komponenten in Form einer wäßrigen Lösung auf das Metallblech aufgebracht. Nach dem Aufbringen wird das Metallblech vorzugsweise getrocknet.

Die durch Phosphorsäureester gebildete Schicht kann in beliebigen Dicken ausgebildet sein. Bevorzugt wird diese jedoch als sehr dünne Schicht, insbesondere als Strich im Nanometerbereich, ausgebildet.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Schmierstoff enthaltende Schicht unmittelbar auf der durch Phosphorsäureester gebildeten Schicht ausgebildet. Die Schmierstoff enthaltende Schicht enthält bevorzugt ein Korrosionsschutzöl, Pre-Lube und/oder Dry-Lube. Vorzugsweise enthält die Schmierstoff enthaltende Schicht ein Korrosionsschutzöl.

Die Schmierstoff enthaltende Schicht kann in beliebigen Dicken ausgebildet sein. Besonders gute tribologische Eigenschaften lassen sich erzielen, wenn die Schmierstoff enthaltende Schicht in einer Dicke von 0,3 bis 3,0 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 1 bis 2 g/m<sup>2</sup>, ausgebildet ist.

Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn die Schmierstoff enthaltende Schicht insoweit auf die Phosphorsäureester enthaltende Schicht abgestimmt ist,

als dass sie Komponenten enthält, welche auch in der Phosphorsäureester enthaltenden Schicht enthalten sind.

Es wurde gefunden, dass durch diese Maßnahme ein synergistischer Effekt eintritt und die tribologischen Eigenschaften des Blechs weiter verbessert werden.

So ist es vorteilhaft, wenn die Schmierstoff enthaltende Schicht mindestens einen organischen Phosphorsäureester wie oben definiert in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 10 Gew.%, enthält.

Ferner ist es vorteilhaft, wenn die Schmierstoff enthaltende Schicht eine wasserlösliche organische Schwefelverbindung wie oben definiert in einer Menge von 0,005 bis 50 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 30 Gew.%, und/oder eine organische Molybdänverbindung wie oben definiert in einer Menge von 0,005 bis 50 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 30 Gew.%, enthält.

Schließlich ist es vorteilhaft, wenn der Schmierstoff eine anorganische Verbindung wie oben definiert in einer Menge von 0,005 bis 50 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 30 Gew.%, enthält.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Metallblechs oder Metallblechzuschnitts umfassend folgende Schritte:

- Aufbringen einer Lösung enthaltend einen organischen Phosphorsäureester auf die Ober- und/oder Unterseite des Blechs und

- Aufbringen eines Schmierstoffs auf das so beschichtete Blech.

Das Aufbringen der Lösung enthaltend den organischen Phosphorsäureester kann durch beliebige, dem Fachmann bekannte Maßnahmen wie Tauchen, Sprühen, Streichen oder Rakeln erfolgen.

Der Arbeitsvorgang kann bequem in die bestehenden Arbeitsabläufe bei der Herstellung von Metallblechen integriert werden. So kann das Aufbringen der Phosphorsäureester enthaltenden Lösung beispielsweise bei der Beschichtung des Blechs im Spülbad einer Beschichtungsanlage oder bei der Kühlung des Blechs im Bad einer Wasserkühlanlage erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Aufbringen der Phosphorsäureester enthaltenden Lösung im Spülbad einer Beschichtungsanlage. Das Spülbad ist dabei vorzugsweise als einstufige No-Rinse-Nachbehandlung dem metallischen Beschichtungsvorgang (z. B. elektrolytische Verzinkung) nachgeschaltet. Innerhalb einer Produktionsanlage können dem Spülbad weitere Produktionsschritte nachgeschaltet werden. Insbesondere kann das Metallblech nach dem Spülbad in einem geeigneten Trockner getrocknet werden und/oder anschließend mit einem Schmierstoff (z. B. durch elektrostatische Beölung) beschichtet werden.

Die Phosphorsäureester enthaltende Lösung wird vorzugsweise als wässrige Lösung aufgebracht.

Die Lösung enthält den organischen Phosphorsäureester vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.%, insbesondere 3 bis 8 Gew.%.

Der pH der Lösung wird vorzugsweise auf einen Wert von 6,5 bis 11, insbesondere 7,5 bis 9,5 eingestellt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Lösung als weitere Komponente wie oben beschrieben eine wasserlösliche organische Schwefelverbindung, insbesondere eine der zuvor beschriebenen Verbindungen, und/oder eine organische Molybdänverbindung, insbesondere eine der zuvor beschriebenen Verbindungen, und/oder eine der zuvor beschriebenen anorganischen Verbindungen enthält. Die wasserlösliche(n) organische(n) Schwefelverbindung(en) und/oder organische(n) Molybdänverbindung(en) sind in der Lösung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 50 Gew.%, insbesondere von 5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Menge an Phosphorsäureester, enthalten.

Die anorganische(n) Verbindung(en) sind in der Lösung in einer Menge von 1 bis 50 Gew.%, insbesondere von 5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Menge an Phosphorsäureester, enthalten.

Vor dem Aufbringen des Schmierstoffs ist es vorteilhaft, das Blech zu trocknen.

Als Schmierstoff wird vorzugsweise ein Korrosionsschutzöl, Pre-Lube und/oder Dry-Lube wie oben beschrieben eingesetzt. Vorzugsweise ist der Schmierstoff

hinsichtlich seiner Zusammensetzung insoweit auf die Phosphorsäureester enthaltende Lösung abgestimmt, als dass er wie vorstehend beschrieben Komponenten (z. B. organische Phosphorsäureester, wasserlösliche organische Schwefelverbindung, organische Molybdänverbindung und/oder anorganische Verbindung) enthält, welche auch in der Phosphorsäureester enthaltenden Lösung enthalten sind.

Der Schmierstoff wird vorzugsweise in einer Menge von 0,3 bis 3 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 1 bis 2 g/m<sup>2</sup> aufgebracht.

Die Erfindung umfaßt demgemäß auch die Verwendung einer Lösung enthaltend einen organischen Phosphorsäureester wie zuvor beschrieben zur Behandlung von Metalloberflächen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine wäßrige Lösung zur Behandlung von Metalloberflächen enthaltend einen organischen Phosphorsäureester und eine wasserlösliche organische Schwefelverbindung und/oder eine organische Molybdänverbindung, sämtliche Verbindungen wie zuvor beschrieben, sowie ein Konzentrat zur Herstellung einer solchen Lösung.

Schließlich umfaßt die Verwendung des erfindungsgemäßen Metallblechs oder Metallblechzuschnitts zur Herstellung von Metallkörpern durch Umformen, insbesondere durch Tiefziehen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben.

Elektrolytisch verzinkte Stahlbleche einer Dicke von 1 mm wurden durch Tauchen mit einer wässrigen Lösung der nachstehend angegebenen Zusammensetzung behandelt, getrocknet, und anschließend mit 1,5 g/m<sup>2</sup> Pre-Lube beschichtet. Zur Bestimmung der Ziehleistung wurde anschließend die Reibzahl im Draw-Bed-Test bestimmt. Als Referenz für die Reibzahl diente eine Probe des elektrolytisch verzinkten Stahlblechs, welche nicht mit einer wässrigen Lösung behandelt wurde. Die Reibzahl dieser Referenzprobe wurde auf 100 % gesetzt.

#### Beispiel 1

Ein elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde mit einer 5 %igen Lösung eines äquimolaren Phosphorsäureester-Gemischs aus (CH<sub>3</sub>-O)PO(OH)<sub>2</sub> und (OH)PO(O-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> behandelt. Das Blech wurde getrocknet und anschließend mit 1,5 g/m<sup>2</sup> Pre-Lube beschichtet. Die Reibzahl betrug 88 %.

Gegenüber der Referenzprobe ohne Vorbehandlung wurde eine Reduktion der Reibzahl um 12 % festgestellt.

#### Beispiel 2

Ein elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde mit einer 5 %igen Lösung eines äquimolaren Phosphorsäureester-Gemischs aus (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O)PO(OH)<sub>2</sub> und (OH)PO(O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> behandelt. Das Blech wurde getrocknet und anschließend mit 1,5 g/m<sup>2</sup> Pre-Lube beschichtet. Die Reibzahl betrug 58 %.

Gegenüber der Referenzprobe ohne Vorbehandlung wurde eine Reduktion der Reibzahl um 42 % festgestellt.



**Beispiel 3**

Ein elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde mit einer 5 %igen Lösung eines äquimolaren Phosphorsäureester-Gemischs aus  $(C_8H_{17}-O)PO(OH)_2$  und  $(OH)PO(O-C_8H_{17})_2$  behandelt. Das Blech wurde getrocknet und anschließend mit  $1,5 \text{ g/m}^2$  Pre-Lube beschichtet. Die Reibzahl betrug 90 %.

Gegenüber der Referenzprobe ohne Vorbehandlung wurde eine Reduktion der Reibzahl um 10 % festgestellt.

**Beispiel 4**

Ein elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde mit einer 5 %igen Lösung eines äquimolaren Phosphorsäureester-Gemischs aus  $(CH_3-[O-CH_2CH_2]_3-C_{12}H_{24}-O)PO(OH)_2$  und  $(HO)PO(CH_3-[O-CH_2CH_2]_3-C_{12}H_{24}-O)_2$  behandelt. Das Blech wurde getrocknet und anschließend mit  $1,5 \text{ g/m}^2$  Pre-Lube beschichtet. Die Reibzahl betrug 92 %.

Gegenüber der Referenzprobe ohne Vorbehandlung wurde eine Reduktion der Reibzahl um 8 % festgestellt.

**Beispiel 5**

In diesem Beispiel wurde der Tiefzieh-Arbeitsbereich eines gemäß Beispiel 2 hergestellten erfindungsgemäßen elektrolytisch verzinkten Feinblechs gegenüber der Referenzprobe ohne Vorbehandlung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Fig. 1 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass das erfindungsgemäß beschichtete Feinblech (Fig. 1b) einen deutlich größeren Tiefzieh-Arbeitsbereich aufweist, als die Referenzprobe ohne Vorbehandlung (Fig. 1a).

#### Vergleichsbeispiel 1

Ein elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde mit einer 5 %igen Natriumtetraborat-Lösung behandelt, getrocknet und anschließend mit 1,5 g/m<sup>2</sup> Pre-Lube beschichtet. Die Reibzahl betrug 90 %.

Gegenüber der Referenzprobe ohne Vorbehandlung wurde eine Reduktion der Reibzahl um 10 % festgestellt.

#### Vergleichsbeispiel 2

Ein elektrolytisch verzinktes Stahlblech wurde mit einer 5 %igen Phosphorsäurelösung behandelt, getrocknet und anschließend mit 1,5 g/m<sup>2</sup> Pre-Lube beschichtet. Die Reibzahl betrug 95 %.

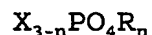
Gegenüber der Referenzprobe ohne Vorbehandlung wurde eine Reduktion der Reibzahl um 5 % festgestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Metallbleche, die mit einer Phosphorsäureester-Lösung behandelt wurden, gegenüber Metallblechen, die keine derartige Behandlung unterzogen wurden, deutlich verbesserte tribologische Eigenschaften sowie einen vergrößerten Tiefzieh-Arbeitsbereich aufweisen. Die

erfindungsgemäßen Metallbleche waren ferner leicht und völlig rückstandsfrei in einer üblichen Entfettungsanlage zu reinigen.

### Patentansprüche

1. Metallblech oder Metallblechzuschnitt mit einer Beschichtung aus Schmierstoff, insbesondere einem Korrosionsschutzöl, Pre-Lube und/oder Dry-Lube, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallblech oder der Metallblechzuschnitt eine Schicht umfasst, welche durch Aufbringen einer einen organischen Phosphorsäureester enthaltenden Lösung auf die metallische Oberfläche des Blechs gebildet ist.
2. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der organische Phosphorsäureester eine Verbindung der allgemeinen Formel



ist, worin X für Wasserstoff, Na, K,  $-NH_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ ,  $-NH(R'-OH)$ ,  $-N(R'-OH)_2$  oder  $-NR(R'-OH)$ , R für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 14, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, R' eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 14, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome in R und R' durch eine polymere oder oligomere Gruppe  $-Y-R$  substituiert sein können, worin Y für  $(CH_2-CH_2-O-)_m$  oder  $(CH_2-CH(CH_3)-O-)_m$  mit  $m = 1$  bis  $\infty$  und insbesondere  $m = 1$  bis 10 steht, R und R' jeweils gleich oder verschieden sein können und n

eine Zahl von 0 bis 3 ist, mit der Maßgabe, dass n nicht 0 ist, wenn X ausschließlich für Wasserstoff steht.

3. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der organische Phosphorsäureester ein Gemisch aus  $(C_4H_9-O)OP(OH)_2$  und  $(OH)P(O-C_4H_9)_2$  ist.

4. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphorsäureester enthaltende Lösung als weitere Komponente eine wasserlösliche organische Schwefelverbindung und/oder eine organische Molybdänverbindung enthält.

5. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Schwefelverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Thiadiazolen, Dithiocarbamaten und Dithiopropionaten sowie Salzen und Derivaten davon.

6. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Schwefelverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natrium-2-mercaptobenzothiazol, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazol sowie Salze und Derivate davon, Natriumdimethyldithiocarbamat, Kaliumdimethyldithiocarbamat und Monoethanolamindithiopropionat.

7. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die organische Molybdänverbindung durch Umsetzung von Molybdäntrioxid

und/oder Molybdänsäure mit einem Amin und/oder Alkanolamin erhältlich ist.

8. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Phosphorsäureester enthaltende Lösung als weitere Komponente mindestens eine anorganische Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyphosphaten, Boraten, Molybdaten und Wolframaten enthält.

9. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die anorganische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ammoniumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Ammoniummolybdat, Natriumwolframat, Kaliumwolframat und Natriumwolframat.

10. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die durch die Phosphorsäureester enthaltende Lösung gebildete Schicht als dünner Strich im Nanobereich ausgebildet ist.

11. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass auf der durch den Phosphorsäureester gebildeten Schicht eine Schicht enthaltend Schmierstoff, insbesondere ein Korrosionsschutzöl, Pre-Lube und/oder Dry-Lube, ausgebildet ist.

12. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schmierstoff enthaltende Schicht in einer Dicke von 0,3 bis 3,0 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 1 bis 2 g/m<sup>2</sup>, ausgebildet ist.

13. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmierstoff einen organischen Phosphorsäureester wie oben definiert in einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.%, insbesondere von 0,05 bis 10 Gew.%, enthält.

14. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmierstoff eine wasserlösliche organische Schwefelverbindung wie oben definiert in einer Menge von 0.005 bis 30 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.%, enthält.

15. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmierstoff eine organische Molybdänverbindung wie oben definiert in einer Menge von 0.005 bis 30 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.%, enthält.

16. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmierstoff eine anorganische Verbindung wie oben definiert in einer Menge von 0.005 bis 30 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.%, enthält.

17. Metallblech oder Metallblechzuschnitt nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Blech ein beschichtetes oder unbeschichtetes Stahlblech ist.

18. Verfahren zur Herstellung eines Metallblechs oder Metallblechzuschnitts nach einem der Ansprüche 1 bis 17, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- Aufbringen einer Lösung enthaltend einen organischen Phosphorsäureester auf die Ober- und/oder Unterseite des Blechs und
- Aufbringen eines Schmierstoffs auf das so beschichtete Blech.

19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Aufbringen der Lösung enthaltend den organischen Phosphorsäureester durch Tauchen, Sprühen, Streichen oder Rakeln erfolgt.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Aufbringen der Lösung enthaltend den organischen Phosphorsäureester bei der Beschichtung des Blechs im Spülbad einer Beschichtungsanlage oder bei der Kühlung des Blechs im Bad einer Wasserkühlanlage erfolgt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine wässrige Lösung des organischen Phosphorsäureesters aufgebracht wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Lösung aufgebracht wird, welche den organischen Phosphorsäureester in einer Konzentration von 0,1 bis 15 Gew.%, insbesondere 3 bis 8 % enthält.



23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass der pH der Phosphorsäureester enthaltenden Lösung auf einen Wert von 6,5 bis 11, insbesondere 7,5 bis 9,5 eingestellt wird.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Lösung aufgebracht wird, welche als weitere Komponente eine wasserlösliche organische Schwefelverbindung, insbesondere eine der in Anspruch 5 oder 6 beschriebenen Verbindungen, und/oder eine organische Molybdänverbindung, insbesondere eine der in Anspruch 7 beschriebenen Verbindungen, enthält.

25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Lösung aufgebracht wird, welche die wasserlösliche(n) organische(n) Schwefelverbindung(en) und/oder organische(n) Molybdänverbindung(en) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.%, insbesondere 5 bis 25 Gew.%, bezogen auf die Menge an Phosphorsäureester, enthält.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Lösung aufgebracht wird, welche als weitere Komponente mindestens eine der in den Ansprüchen 8 und 9 beschriebenen anorganischen Verbindungen enthält.

27. Verfahren nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Lösung aufgebracht wird, welche die anorganische(n) Verbindung(en) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.%, insbesondere von 5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Menge an Phosphorsäureester, enthält.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 27, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Blech vor dem Aufbringen des Schmierstoffs getrocknet wird.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 28, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Schmierstoff ein Korrosionsschutzöl, Pre-Lube und/oder Dry-Lube eingesetzt wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 29, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schmierstoff in einer Menge von 0,3 bis 3 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 1 bis 2 g/m<sup>2</sup> aufgebracht wird.

31. Verwendung einer Lösung enthaltend einen organischen Phosphorsäureester, insbesondere einen der in Anspruch 2 oder 3 beschriebenen organischen Phosphorsäureester, zur Behandlung von Metalloberflächen.

32. Wäßrige Lösung zur Behandlung von Metalloberflächen enthaltend einen organischen Phosphorsäureester, insbesondere eine der in Anspruch 2 oder 3 beschriebenen Verbindungen, und eine wasserlösliche organische Schwefelverbindung, insbesondere eine der in Anspruch 5 oder 6 beschriebenen Verbindungen, und/oder eine organische Molybdänverbindung, insbesondere eine der in Anspruch 7 beschriebenen Verbindungen.

33. Wäßrige Lösung nach Anspruch 32, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese als weitere Komponente eine der in Anspruch 8 oder 9 beschriebenen anorganischen Verbindungen enthält.

34. Konzentrat zur Herstellung einer Lösung zur Behandlung von Metalloberflächen gemäß Anspruch 32 oder 33.

35. Verwendung eines Metallblechs oder Metallblechzuschnitts nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Metallkörpern durch Umformen, insbesondere durch Tiefziehen.

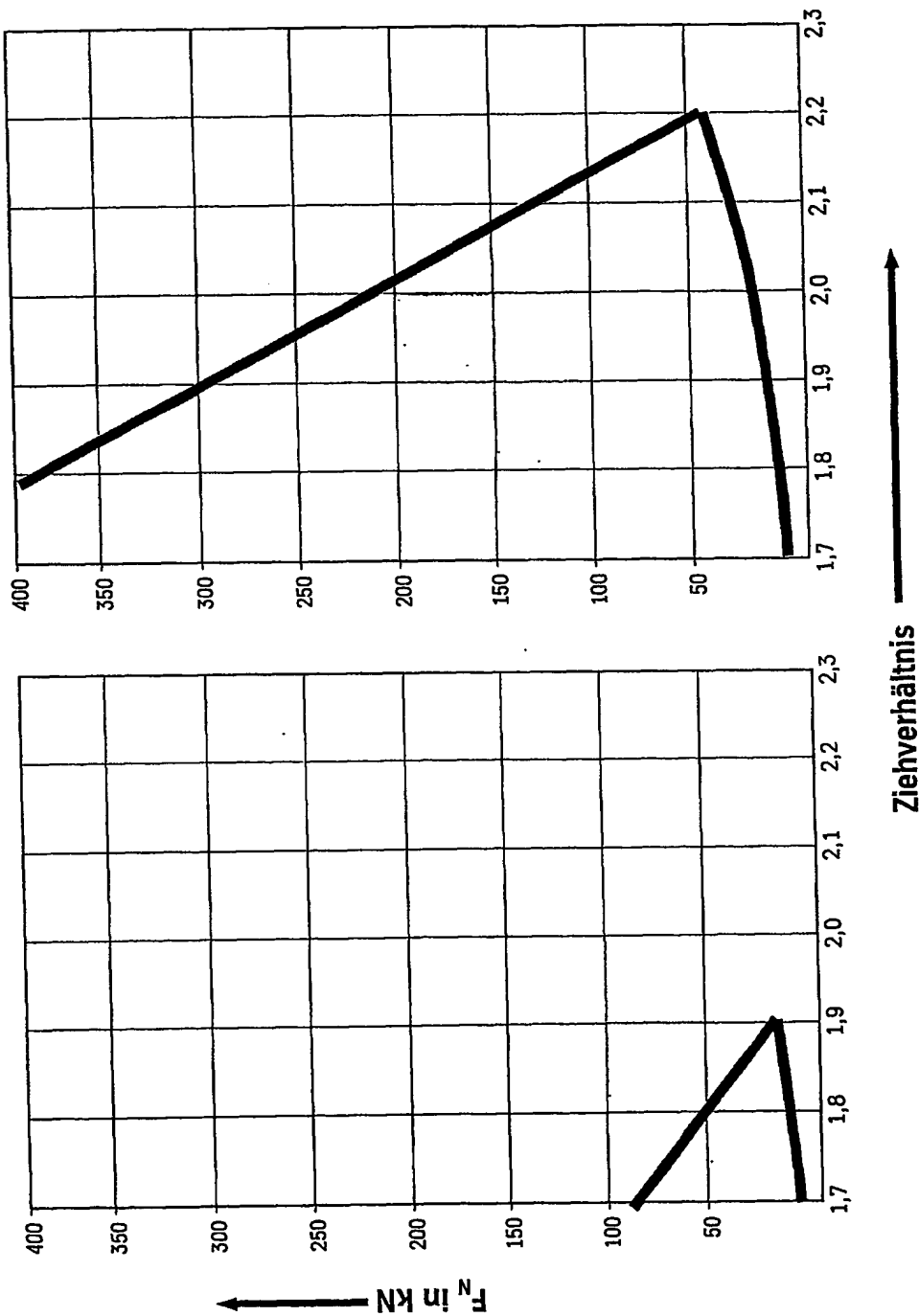


Fig. 1b

Fig. 1a